

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-208910

(43)Date of publication of application : 12.08.1997

(51)Int.Cl.

C09J 9/00
C09J 7/02
C09J 7/02
C09J 7/02
C09J 7/02
C09J 7/02
C09J 7/02
C09J133/08
C09J163/00
C09J175/04

(21)Application number : 08-039111

(71)Applicant : SOKEN CHEM & ENG CO LTD

(22)Date of filing : 02.02.1996

(72)Inventor : TOMITA KOJI
IKEDA YUJI

(54) PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE AND SURFACE-PROTECTING FILM FORMED BY COATING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pressure-sensitive adhesive composition which has an appropriate level of adhesion as well as removability and is antistatic by itself, remains no stain after removal and is useful as a surface-protecting film of high economy.

SOLUTION: This pressure-sensitive adhesive composition is prepared by adding 0.1-5 pts.wt. of a cross-linking agent to 100 pts.wt. of an acrylic copolymer containing (a) 65-98.4wt.% of an acrylic alkyl ester having a 1-90 alkyl group, (b) 0.5-10wt.% of a copolymerizable unsaturated monomer bearing hydroxyl group and/or carboxyl group, (c) 1-20wt.% of a (meth)acrylic alkyl ester bearing a 16-22C alkyl group and (d) 0.1-5wt.% of a reactive emulsifier. It shows an adhesive power of $\leq 50\text{g/inch}$ 20 minutes after adhesion to stainless steel at 25° C, and 150g/inch 4 hours after adhesion and heating at 95° C. In addition, the surface resistivity of the glue surface applied on the polyester base film is $\leq 10^{11}\Omega$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The binder constituent characterized by for the adhesion after the adhesion over the stainless plate of 20 minutes after when sticking at 25 degrees C heats at 95 degrees C after 50g [inch] /or less and pasting for 4 hours being 150g/inch or less, and the surface-electrical-resistance value of the adhesive side when carrying out coating to a polyester film base material being 1011ohms or less further.

[Claim 2] Following component (a) - of the 100 weight sections (d)

The carbon number of an alkyl group (a) The acrylic-acid alkyl ester of 1-9 65 - 98.4 % of the weight The partial saturation monomer containing the (b) hydroxyl group and/or a carboxyl group which can be copolymerized - 0.5 - 10 % of the weight The carbon number of the (c) alkyl group Acrylic-acid (meta) alkyl esthetic of 16-22 RU 1 - 20 % of the weight (d) reactivity emulsifier Binder constituent given in the 1st term of a claim which comes to add a cross linking agent 0.1 - 5 weight section to the acrylic copolymer containing 0.1 - 5 % of the weight.

[Claim 3] The binder constituent given in the 2nd term of a claim a given cross linking agent is at least one or more sorts of the compound chosen from the group which consists of an isocyanate compound, an epoxy compound, and metal chelate compound.

[Claim 4] The 2nd term of a claim which is the anionic emulsifier, the Nonion nature emulsifier, or cationic emulsifier with which the reactant emulsifier of a component (c) contains an acryloyl radical, a methacryloyl radical, or an allyl group, or a binder constituent given in the 3rd term.

[Claim 5] The binder constituent of the 1st term of a claim by which an acrylic copolymer is manufactured according to the radical solution polymerization using a solvent thru/or the 4th term given [which] in a term.

[Claim 6] The surface-protection film which has applied the binder constituent of the 1st term of a claim thru/or the 5th term given [which] in a term to plastic film.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the surface-protection film which comes to apply the binder constituent and it which have the still more moderate adhesion in a detail and have the outstanding removability about a binder constituent. Especially the surface-protection film of this invention can be advantageously used as objects for electronic equipment for protection films, such as a polarizing plate protection film and a protection film of an electronic base.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, as a binder for the surface-protection films for protecting plastics etc., the acrylic binder is used from the point of weatherability, transparency, and the ease of adhesion control. A making [construct a bridge by the poly isocyanate, melamine resin, the epoxy resin, a metal chelate, etc. as this acrylic binder]-polymer which copolymerized monomer which contained functional groups, such as carboxyl group, hydroxyl-group, and epoxy group, to acrylic-acid (meta) alkyl ester thing is used. In order to make adhesion low moderately, to control the wettability to adherend and to take out removability further especially, it is common to set up a degree of cross linking highly.

[0003] However, in an acrylic binder, when a degree of cross linking is only made high and adhesion is lowered, blistering and tunneling occur in the state of pasting afterbaking by contraction of the out gas from the moisture and the interior of adherend of an adherend front face, or a base material film etc. Although what is necessary is to lower a degree of cross linking and just to have raised wettability, in order to prevent these generating, when the degree of cross linking was lowered, the adhesion, especially the adhesion after heating became strong, and there was a fault that removability fell.

[0004] Moreover, if a surface-protection film is also in a polarizing plate protection film, the protection film of an electronic base, etc., in order that it may prevent adhesion of the dust by static electricity generated in case a protection film is exfoliated from rewinding and adherend of a tape or may prevent that a liquid crystal cell is damaged by the high voltage by static electricity, generally antistatic treatment is performed.

[0005] As the approach of the antistatic treatment in a surface-protection film, the approach (JP,7-26223,A) of a base material film which applies an antistatic agent to a field on the other hand, the approach (JP,4-292943,A) of adding electrification prevention material in a base material film, the approach (relation; publication number No. 253482 [one to]) of adding an antistatic agent in a binder, etc. are proposed.

[0006] Among these, the approach of adding an antistatic agent to a binder had the trouble that contamination remained in an adherend front face, after the antistatic agent carried out bleeding to the binder front face and exfoliated on it. Moreover, even if effective, carrying out antistatic treatment of the base material film had the trouble of carrying out a cost rise sharply, when the formation of an expensive rank or process of a film became complicated.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, offer of the binder constituent possessing moderate adhesiveness and removability for surface-protection films was demanded. Moreover, it has an antistatic operation by itself and offer of the high binder constituent of economical efficiency with which contamination moreover does not remain after re-exfoliation was demanded.

[0008]

[Means for Solving the Problem] As a result of this invention persons' doing ***** research for the binder constituent which solves the above-mentioned technical problem, the binder constituent ordinary temperature and whose adhesion in 95 degrees C are below constant value found out that blistering and tunneling did not occur, having the outstanding removability. And the binder constituent obtained with the combination of a fixed component as an example of the constituent which fulfills the above-mentioned conditions was found out. Furthermore, the surface-electrical-resistance value when carrying out coating to a base material is below constant value, and the above-mentioned constituent found out having antistatic nature by itself.

[0009] This invention is completed based on the above-mentioned knowledge, and the purpose is offering the binder constituent whose surface-electrical-resistance value of the adhesive side when carrying out coating to a polyester film base material the adhesion's after the adhesion over the stainless plate of 20 minutes after when sticking at 25 degrees C heats at 95 degrees C after 50g's [inch] /or less and pasting for 4 hours is 150g/inch or less, and is 1011ohms or less further.

[0010] Moreover, another purpose of this invention is following component (a) - (d) of the 100 weight sections.

The carbon number of an alkyl group (a) The acrylic-acid alkyl ester of 1-9 65 - 98.4 % of the weight The partial saturation monomer containing the (b) hydroxyl group and/or a carboxyl group which can be copolymerized - 0.5 - 10 % of the weight The carbon number of the (c) alkyl group Acrylic-acid (meta) alkyl esthetic of 16-22 RU 1 - 20 % of the weight (d) reactivity emulsifier It is offering the binder constituent which comes to add a cross linking agent 0.1 - 5 weight section to the acrylic copolymer containing 0.1 - 5 % of the weight.

[0011]

[The mode of implementation of invention] The adhesion of the binder constituent in this invention can be measured according to the adhesive tape sheet test method based on JIS Z 0237 8. That is, the subject binder constituent which carried out coating of the SUS304 steel plate with a width of face [of 50mm] and a die length of 150mm to the 25mmx150mm tape base material in the center with the abrasive paper of No. 280 first, using as a sample plate what was defecated with ethyl acetate after polish is stuck. Subsequently, after going one and being stuck by pressure by 300 mm/min using an application device, a test panel is attached in a tension tester (constant-rate-of-extension form tension tester specified to JISB7721), the lower limit of a test piece is turned up 180 degrees, and it fixes to an up chuck, and it lengthens and removes, lengthens and removes by die length, and can measure the speed of 300 mm/min, and 100mm or more by measuring the adhesion. Therefore, adhesion is defined [be / it / under / this / specification / setting] as the adhesion by the above-mentioned approach.

[0012] The binder constituent whose adhesion after pasting and after heating at 95 degrees C for 4 hours the adhesion to the stainless plate of 20 minutes after when sticking at 25 degrees C is 50g/inch or less, and is 150g/inch or less although the adhesion of the adhesion constituent of this invention is measured as mentioned above is for example, following component (a) - (d) of the 100 weight sections.

The carbon number of an alkyl group (a) The acrylic-acid alkyl ester of 1-9 65 - 98.4 % of the weight The partial saturation monomer containing the (b) hydroxyl group and/or a carboxyl group which can be copolymerized - 0.5 - 10 % of the weight The carbon number of the (c) alkyl group Acrylic-acid (meta) alkyl esthetic of 16-22 RU 1 - 20 % of the weight (d) reactivity emulsifier The acrylic copolymer containing 0.1 - 5 % of the weight prepares a cross linking agent by adding 0.1 - 5 weight section.

[0013] Among these, the carbon number of the alkyl group which is (a) is the monomer from which the acrylic-acid alkyl ester of 1-9 serves as a principal component of a binder constituent, for example, it is chosen out of methyl acrylate, ethyl acrylate, n-butyl acrylate, isobutyl acrylate, isoamyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, iso octyl acrylate, n-octyl acrylate, and iso nonyl acrylate. These are required in order to make fundamental adhesiveness discover, and they are preferably blended 80 to 98.4% among an acrylic copolymer 65 to 98.4% of the weight ("%" only shows hereafter). At 65% or less, adhesiveness may be spoiled for these loadings.

[0014] Moreover, as an example of the partial saturation monomer containing the hydroxyl group and/or carboxyl group, which are (b) which can be copolymerized, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 2-hydroxy butyl acrylate, 2-hydroxy butyl methacrylate, an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, a crotonic acid, beta-carboxy ethyl acrylate, etc. are mentioned.

[0015] This component (b) serves as a point of an acrylic copolymer constructing a bridge, and is blended 0.5 to 5% preferably 0.1 to 10%. At 0.1% or less, there is no bridge formation effectiveness according [these loadings] to a cross linking agent, adhesion becomes high, and removability cannot be discovered. On the other hand, at 10% or more, control of the degree of cross linking according [loadings] to a cross linking agent is difficult, and becomes fault bridge formation, and peeling at the time of heating, blistering, etc. are generated.

[0016] Furthermore, the carbon number of the alkyl group of (c) can mention palmitylacrylate, palmityl methacrylate, stearylacrylate, stearyl methacrylate, behenyl acrylate, behenyl methacrylate, etc., for example as a monomer which is acrylic-acid (meta) alkyl ester of 16-22. These long-chain alkyl groups serve as a side chain after copolymerization, the wettability to adherend is maintained, the detachability gently carried out while doing so peeling at the time of heating and the operation which suppresses blistering is given, and it is thought that there is effectiveness also in control of the amount of electrifications at the time of exfoliation.

[0017] the loadings of this component (c) — 1% or less — effectiveness — there is a possibility that it cannot say that it is enough and contamination of adherend may occur at 10% or more.

[0018] Furthermore, as a reactant emulsifier of (d), the anionic emulsifier containing an acryloyl radical, a methacryloyl radical, or an allyl group, the Nonion nature emulsifier, and a cationic emulsifier are raised again. More specifically, the following reactant monomer is mentioned.

[0019] (A) Anion system reactivity emulsifier : as a reactant emulsifier of an anion system, the thing of the acrylic shown in degree table, an allyl compound system, a maleic-acid system, and an itaconic-acid system is mentioned.

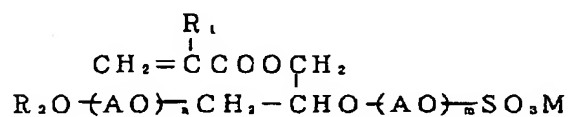
[0020]

[Table 1]

(A) アニオン系反応性界面活性剤：

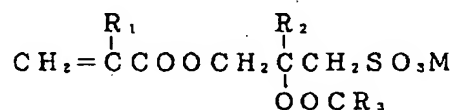
(i) アクリル系

① 特公平 5-75002号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



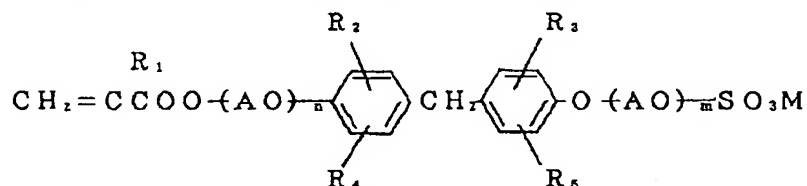
(式中、Aはアルキレン基、R₁は水素原子またはメチル基、R₂は炭化水素基またはアシル基、Mはアルカリ金属またはアンモニウム基、nは0～20の数、mは0～50の数を示す)

② 特開昭 54-144317号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、R₁およびR₂は水素原子またはメチル基、R₃はアルキル基またはアルケニル基を示し、Mはアルカリ金属またはアンモニウム基を示す)

③ 特開昭 62-11534号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。

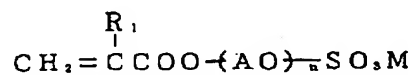


(式中、Aはアルキレン基、R₁は水素原子またはメチル基、R₂およびR₃は水素原子またはアルキル基、R₄およびR₅は水素原子、アルキル基、ベンジル基またはスチレン基、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属、nおよびmは1以上の整数を示す)

[0021]

[Table 2]

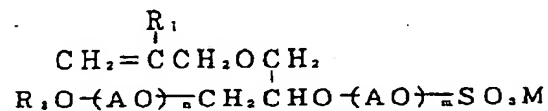
- ④ 特開昭 62-34047号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、Aはアルキレン基、R₁は水素原子またはメチル基、Mは1価または2価の陽イオン、nは2以上の整数を示す)

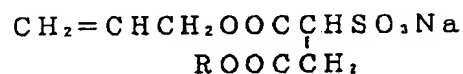
(11) アリル系

- ① 特公平 5-75001号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、Aはアルキレン基、R₁は水素原子またはメチル基、R₂は炭化水素基またはアシル基、Mはアルカリ金属またはアンモニウム基を示し、nは0~20の数を、mは0~50の数を意味する)

- ② 特公昭 49-46291号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。

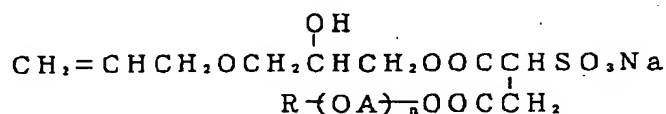


(上記の式中、Rは炭化水素基またはオキシアルキレン基を示す)

[0022]

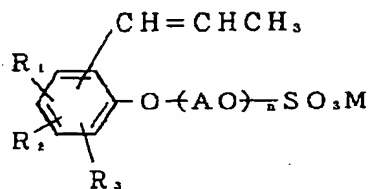
[Table 3]

③ 特開昭 58-203960号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(上記の式中、Aはアルキレン基、Rは炭化水素基、フェニル基、アミノ基またはカルボン酸残基、nは0～100の数を示す)

④ 特開平 4-53802号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



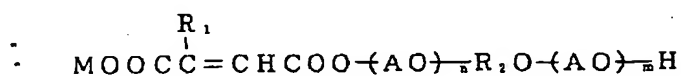
(式中、Aは置換されていてもよいアルキレン基、R₁はアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基、R₂は水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアラルキル基、R₃は水素またはプロベニル基、Mはアルカリ金属、アンモニウムイオンまたはアルカノールアミン残基、nは1～200の数を示す)

[0023]

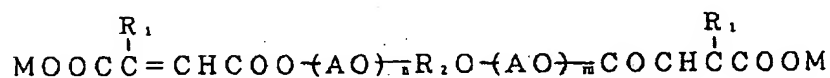
[Table 4]

(iii) マレイン酸系

① 特開昭 62-22803号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



② 特開昭 62-22803号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



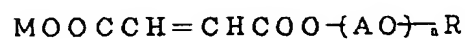
(①および②において、Aはアルキレン基、R₁は水素またはメチル基、R₂は炭化水素基、Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたはアルカノールアンモニウムを示し、nおよびmはそれぞれ1~100で、その合計が0~100となる数を示す)

③ 特開昭 49-40388号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、Rは炭化水素基、Mはアルカリ金属またはアンモニウム基を示す)

④ 特開昭 52-134658号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



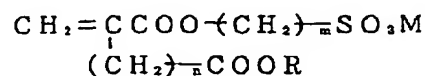
(式中、Aはアルキレン基、Rはアルキル基またはアルキルフェニル基、Mはアンモニウム基、アミン基またはアルカリ金属を示す)

[0024]

[Table 5]

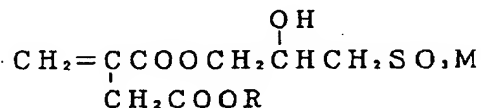
(iv) イタコン酸系

① 特公昭 46-34874号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、Rはアルキル基、Mは水素原子またはアルカリ金属、nは1または2、mは2～4の整数を意味する)

② 特開昭 49-40388号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、Rは炭化水素基、Mはアルカリ金属またはアンモニウム基を示す)

[0025] (B) Nonion system reactivity emulsifier : as a reactant emulsifier of the Nonion system, the thing of the acrylic shown in degree table, an allyl compound system, a maleic-acid system, and an itaconic-acid system is mentioned.

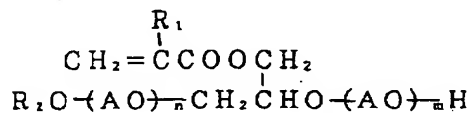
[0026]

[Table 6]

(B) ノニオン系反応性界面活性剤：

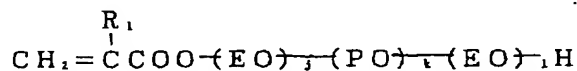
(i) アクリル系

① 特公平 5-75002号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、Aはアルキレン基、R₁は水素またはメチル基、R₂は炭化水素またはアシル基、nは0～50の数、mは0～100の数を示す)

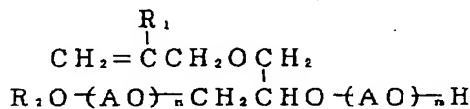
② 特開昭 56-28208号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、R₁は水素またはメチル基、j、kおよびlはそれぞれ0～100で、その合計が1～100の数を示す)

(ii) アリル系

① 特公平 5-75001号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。

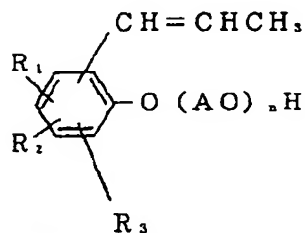


(式中、Aはアルキレン基、R₁は水素原子またはメチル基、R₂は炭化水素またはアシル基、nは0～50の数、mは0～100の数を示す)

[0027]

[Table 7]

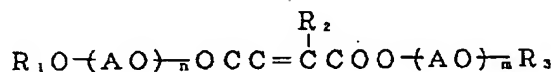
② 特開平 4-50204号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、Aは置換されていてもよいアルキレン基、R₁はアルキル基、R₂はアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基、R₃は水素原子またはプロベニル基、nは1～200の数を示す)

(iii) マレイン酸系

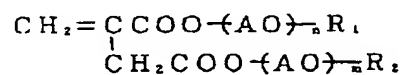
① 特開昭 50-98484号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、Aは置換していてもよいアルキレン基、R₁は水素原子、炭化水素基またはアシル基、R₂は水素原子またはメチル基、R₃は水素原子、炭化水素基またはアシル基、nおよびmはその合計が3以上の数を示す)

(iv) イタコン酸系

① 特開昭 50-98484号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、Aはアルキレン基、R₁およびR₂はそれぞれ水素原子、炭化水素基またはアシル基、nとmはその合計が3以上の数を示す)

[0028] (C) Cation system reactivity emulsifier : as a reactant emulsifier of a cation system, the thing of the acrylic shown in degree table and an allyl compound system is mentioned.

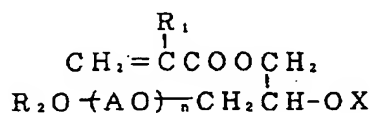
[0029]

[Table 8]

(C) カチオン系反応性界面活性剤：

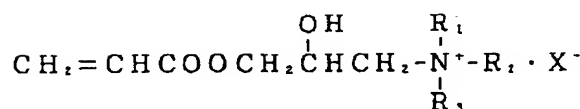
(i) アクリル系

① 特公平 5-75002号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、Aはアルキレン基、R₁は水素原子またはメチル基、R₂は炭化水素基またはアシル基、Xは水素原子またはノニオンもしくはアニオン性親水基、nは0～50の数を示す)

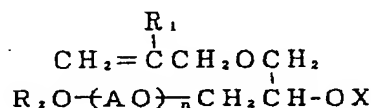
② 特開昭 55-98201号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、R₁およびR₂はアルキル基、R₃はアルキル基、含芳香族基または含脂環族基を、Xは塩素または臭素を示す)

(ii) アリル系

① 特公平 5-75001号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。

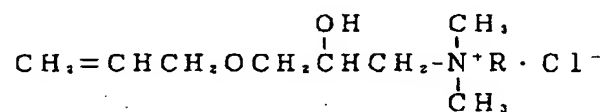


(式中、Aはアルキレン基、R₁は水素原子またはメチル基、R₂は炭化水素基またはアシル基、Xは水素原子またはノニオンもしくはカチオン性の親水性基、nは0～50の数を示す)

[0030]

[Table 9]

② 特開昭 60-78947号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、Rは置換されていてもよい炭化水素基を示す)

[0031] Among these, it is the reactant monomer which does not ask an anion system, the Nonion system, and a cation system, but has an alkylene oxide radical in a monomer as a desirable thing, and is the reactant monomer of the acrylic which has an alkylene oxide radical especially, or an allyl compound system.

[0032] This component lowers the electric resistance value of an acrylic copolymer, and makes the antistatic effectiveness discover. Although a surface-electrical-resistance value should just be set to about 1011ohms or less in order to make the antistatic effectiveness discover generally, at 0.1% or less, these loadings of (d) are ineffective, and have a possibility that contamination of adherend may occur at 10% or more, and its neither is almost desirable.

[0033] Although copolymerization of it can be carried out according to a conventional method and it can obtain an acrylic copolymer, it

is desirable to carry out according to the radical polymerization using an azo system polymerization initiator like organic peroxide like benzoyl peroxide and lauryl peroxide as a polymerization initiator and ASOBISU isobutyronitrile, and if the monomer of above-mentioned (a) - (d) also takes coating nature and the point of handling into consideration, being based on solution polymerization is still more desirable [a monomer].

[0034] In order to obtain the binder constituent of this invention from the above-mentioned acrylic copolymer, it is desirable to add the cross linking agent of 0.5 - 5 weight section to the acrylic copolymer of the 100 acrylic weight sections.

[0035] An addition product with the compound which an isocyanate compound, an epoxy compound, metal chelate compound, etc. are used, among these has hydroxyl groups, such as aliphatic series, such as aromatic series diisocyanate, such as tolylene diisocyanate and-xylenediisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, and isophorone diisocyanate, an alicyclic isocyanate compound or these, and trimethylol propane, as an isocyanate compound as this cross linking agent, for example is mentioned.

[0036] As an epoxy compound, moreover, N and N'-diglycidyl aniline, N, and N'-diglycidyl toluidine, N, N, N', and N'- tetraglycidyl ether amino diphenylmethane, N and N, N', N'-tetraglycidyl ether-m-xylylene diamine etc. again as metal chelate compound The compound which polyvalent metallic salt, such as aluminum, iron, copper, zinc, tin, titanium, nickel, antimony, and a zirconium, configured in the acetylacetone, the compound which the same polyvalent metallic salt configured in the ethyl acetoacetate are mentioned.

[0037] There is a possibility that it may become inadequate [below the 0.5 weight section] constructing a bridge the amount of the above-mentioned cross linking agent used, adhesion may become high, and desirable removability may not be obtained. Moreover, there is a possibility that the amount used may construct a bridge too much above the 5.0 weight sections, and a next door, separation, and blistering may occur conversely.

[0038] What is necessary is just to apply the above-mentioned binder constituent to the base material of plastic film, such as polyethylene, polypropylene, polyester, and an ethylene vinyl acetate copolymerization object, in order to obtain a surface-protection sheet film using the binder constituent obtained thus. What is necessary is to add an isocyanate compound in the acrylic copolymerization object obtained according to solution polymerization on the occasion of spreading, to apply so that it may become predetermined binder thickness, and just to make a solvent vaporize, after adjusting to the viscosity which is easy to carry out coating.

[0039] In addition, in order to precede applying a binder and to raise adhesion, corona treatment etc. may be performed on a plastic film front face.

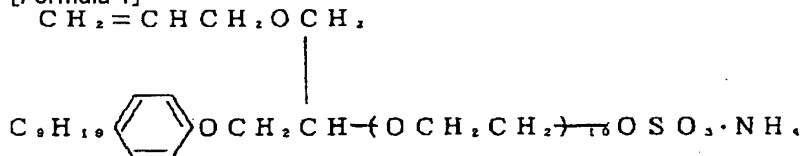
[0040]

[Example] Next, although an example is given and being explained in more detail, this invention is not restrained at all by these examples.

[0041] Fruit ** Example It is butyl acrylate to one liter flask with which one agitator, a reflux condenser, a thermometer, and gas entrainment opening were attached. 86g, 2-ethylhexyl acrylate 88g, 2-hydroxyethyl acrylate 10g, Stearylacrylate 10g and bottom-type anion system reactivity emulsifier (trade name; ADEKA rear soap SE-10N) Six g, Ethyl acetate 300g, polymerization initiator ASOBISU isobutyronitrile 0.4g was taught, the polymerization reaction was performed at 68 degrees C among the nitrogen gas air current for 8 hours, and the acrylic copolymerization object was prepared.

[0042]

[Formula 1]

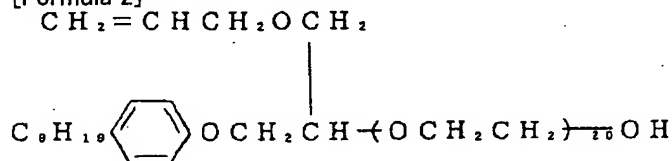


[0043] It is ethyl acetate after reaction termination and to this acrylic copolymerization object. 167g was added and it adjusted to 30% of solid content. It is an isocyanate compound (trade name coronate L, 75% of solid content) to this copolymer solution. In addition, it stirred to homogeneity and 7.1g of binder constituents was obtained. This binder constituent was applied to the polyester film of 38-micrometer thickness so that the thickness after desiccation might be set to 10 micrometers. The polyester film separator of 38-micrometer thickness by which the silicon coat was carried out was hit after stoving, and the protection film was produced.

[0044] Fruit ** Example It is 2-ethylhexyl acrylate to one liter flask with which two agitators, a reflux condenser, a thermometer, and gas entrainment opening were attached. 162g, 2-hydroxyethyl acrylate 6g, acrylic acid 2g, stearylacrylate 20g, 10g (trade name; ADEKA rear soap NE-10) of the bottom-type Nonion system reaction emulsifiers, ethyl acetate 300g, polymerization initiator ASOBISU isobutyronitrile 0.4g was taught, the polymerization reaction was performed at 68 degrees C among the nitrogen gas air current for 8 hours, and the acrylic copolymerization object was prepared.

[0045]

[Formula 2]



[0046] Hereafter, the binder constituent and the protection film were prepared like the example 1.

[0047] Ratio ** Example The acrylic copolymerization object, the binder constituent, and the protection film were prepared like the example 1 except setting 95.4g and 2-hydroxyethyl acrylate to 0.6g for 12-ethylhexyl acrylate.

[0048] Ratio ** Example The acrylic copolymerization object, the binder constituent, and the protection film were prepared like the

example 1 except setting 82g and 2-hydroxyethyl acrylate to 14g for 22-ethylhexyl acrylate.

[0049] Ratio ** Example 32-ethylhexyl acrylate was set to 96g, and the acrylic copolymerization object, the binder constituent, and the protection film were prepared like the example 1 except not using stearylacrylate.

[0050] Ratio ** Example The acrylic copolymerization object, the binder constituent, and the protection film were prepared like the example 1 except setting 46g and stearylacrylate to 50g for 42-ethylhexyl acrylate.

[0051] Ratio ** Example 52-ethylhexyl acrylate was set to 92g, and the acrylic copolymerization object, the binder constituent, and the protection film were prepared like the example 1 except not using an anion system reactivity emulsifier.

[0052] Ratio ** Example The acrylic copolymerization object, the binder constituent, and the protection film were prepared like the example 1 except setting 78g and an anion system reactivity emulsifier to 14g for 62-ethylhexyl acrylate.

[0053] Ratio ** Example Copolymer prepared in the example 5 of 7 comparisons To 100g (30g of solid content), it added 0.9g (trade name LEO stud DGS; LION make) of commercial antistatic agents, and the binder constituent and the protection film were prepared to it.

[0054] Trial ** After leaving the protection film of the example examples 1 and 2 and the examples 1-7 of a comparison for two weeks in the ambient atmosphere of RH 23 degrees C / 65%, the item of following (1) - (4) was followed in the friction test. The result is shown in Table 5.

[0055] (1) Exfoliation force : it left only the end and stuck on the SUS304 steel plate which ground each 2.5cmx15cm subject protection film with #180 abrasive paper. The edge which has not been stuck after [of pasting] 20 minutes is torn off, and it is a rate. It pulled in the direction of **180 degree by 300 mm/min, and the force which starts exfoliation was made into the exfoliation force. Moreover, each subject protection film was stuck on the above-mentioned stainless plate, and the exfoliation force after processing at 95 degrees C for 15 hours was made into the exfoliation force after heating.

[0056] (2) Appearance test : it processed at 95 degrees C after sticking each subject protection film on a polarizing plate for 15 hours, and the condition of generating of subsequent ** separation, blistering, etc. and the adherend contamination after ** Removing was observed by viewing.

[0057] (3) The surface-electrical-resistance value of a binder side : the surface-electrical-resistance value after leaving a 8.5cmx8.5cm subject protection film in 23 degrees C / 65%Rh for 24 hours was measured in the DESHITARU ohmmeter (Kawaguchi electrical machinery factory D-601). In addition, measurement was also performed under the conditions of 23 degree-C/65%Rh.

[0058] (4) Electrification electrical potential difference : the subject protection film was quickly exfoliated by the hand from the separator after 24-hour neglect in 23 degrees C / 65%Rh in the 4cmx15cm subject protection film, and the electrification electrical potential difference of a binder side was immediately measured with the digital electrostatic potential measuring instrument. In addition, measurement was also performed under the conditions of 23 degree-C/65%Rh.

[0059] [Join **]

[Table 10]

	剥離力		外観		表面抵抗値 (Ω)	帯電電圧 (KV)
	貼付20分後	加熱処理後	貼付時	剥離後		
実施例 1	20	40	OK	OK	10^{10}	6.5
2	25	45	OK	OK	10^{10}	6.0
比較例 1	560	980	OK	糊残り	10^{10}	7.0
2	5	10	フクレ	OK	10^{10}	6.0
3	25	50	フクレ	OK	10^{10}	6.0
4	15	30	OK	汚染	10^{10}	6.5
5	20	40	OK	OK	10^{13}	11.0
6	25	50	OK	汚染	10^9	5.5
7	20	45	OK	汚染	10^9	5.5

[0060] The binder constituent of this invention has moderate adhesiveness, and the adhesiveness did not change with heat-treatment so that clearly from the above-mentioned result. Moreover, generating of blistering etc. did not have after heat-treatment, and even if it after [pasting] re-exfoliated, neither the paste remainder nor a front face was polluted. Furthermore, the surface-electrical-resistance value of adhesives was about 1010, and, moreover, there was little generating of static voltage also by rapid exfoliation.

[0061]

[Effect of the Invention] The binder constituent of this invention had physical properties as shown in the above-mentioned example of a trial, and was what can be advantageously used as objects for electronic equipment for protection films, such as a binder for protection films especially a polarizing plate protection film, and a protection film of an electronic base.

with --Top

[Translation done.]

•
•
•
•

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-208910

(43)公開日 平成9年(1997)8月12日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 9/00	J A Q		C 0 9 J 9/00	J A Q
7/02	J H R		7/02	J H R
	J J W			J J W
	J J Z			J J Z
	J K A			J K A
審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 14 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-39111

(22)出願日 平成8年(1996)2月2日

(71)出願人 000202350

綜研化学株式会社

東京都豊島区高田3丁目29番5号

(72)発明者 富田 幸二

埼玉県狭山市上広瀬130 綜研化学株式会
社内

(72)発明者 池田 裕治

埼玉県狭山市上広瀬130 綜研化学株式会
社内

(74)代理人 弁理士 小野 信夫

(54)【発明の名称】 粘着剤組成物およびそれを塗布してなる表面保護フィルム

(57)【要約】

【課題】 適度な粘着性と、再剥離性を具有し、しかも、それ自体で帯電防止作用を有し、再剥離後においても汚染の残らない、経済性の高い表面保護フィルム用の粘着剤組成物の提供。

【解決手段】 (a) 65～98.4重量%のアクリル酸C₁-9アルキル基アルキルエステル、(b) 0.5～10重量%の水酸基及び／又はカルボキシル基を含有する共重合可能な不飽和モノマー (c) 1～20重量%のアルキル基の炭素数が16～22の(メタ)アクリル酸C₁₆-22アルキルエステルおよび(d) 0.1～5重量%の反応性乳化剤を含有するアクリル系共重合体100重量部に対し、0.1～5重量部の架橋剤を添加することなどにより得られる、25℃で貼付した時の20分後のステンレス板への粘着力が50g/インチ以下で、かつ貼付後、95℃で4時間加熱した後の粘着力が150g/インチ以下であることを特徴とする粘着剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 25℃で貼付した時の 20 分後のステンレス板に対する粘着力が 50 g/インチ以下、貼付後、95℃で 4 時間加熱した後の粘着力が 150 g/インチ

(a) アルキル基の炭素数が 1~9 のアクリル酸アルキルエステル

65~98.4 重量%

(b) 水酸基及び／又はカルボキシル基を含有する共重合可能な不飽和モノマ

0.5~10 重量%

(c) アルキル基の炭素数が 16~22 の (メタ) アクリル酸アルキルエステル

1~20 重量%

(d) 反応性乳化剤

0.1~5 重量%

を含有するアクリル系共重合体に対し、架橋剤を 0.1~5 重量部を添加してなる請求項第 1 項記載の粘着剤組成物。

【請求項 3】 架橋剤が、イソシアネート化合物、エポキシ化合物および金属キレート化合物よりなる群から選ばれた化合物の少なくとも 1 種以上である請求項第 2 項記載の粘着剤組成物。

【請求項 4】 成分 (c) の反応性乳化剤がアクリロイル基又はメタクリロイル基又はアリル基を含有するアニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤またはカチオン性乳化剤である請求項第 2 項または第 3 項記載の粘着剤組成物。

【請求項 5】 アクリル系共重合体が溶剤を用いたラジカル溶液重合により製造されたものである請求項第 1 項ないし第 4 項の何れかの項記載の粘着剤組成物。

【請求項 6】 請求項第 1 項ないし第 5 項の何れかの項記載の粘着剤組成物をプラスチックフィルムに塗布している表面保護フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は粘着剤組成物に関し、更に詳細には、適度の粘着力を有し、優れた再剥離性を有する粘着剤組成物及びそれを塗布してなる表面保護フィルムに関する。本発明の表面保護フィルムは、特に偏光板保護フィルム、電子基盤の保護フィルム等の電子機器用保護フィルム用として有利に使用することができる。

【0002】

【従来の技術】 一般に、プラスチック等を保護するための表面保護フィルム用の粘着剤としては、耐候性、透明性、粘着コントロールの容易さの点からアクリル系粘着剤が使用されている。このアクリル系粘着剤としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステルにカルボキシル基、水酸基、エポキシ基等の官能基を含有したモノマーを共重合したポリマーをポリイソシアネート、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、金属キレートなどで架橋させたものが使用される。特に、粘着力を適度に低くし、被着体への濡れ性を抑制し、更に再剥離性を出すために架橋度を高く設定するのが一般的である。

以下であり、更に、ポリエステルフィルム基材に塗工したときの糊面の表面抵抗値が $10^{11} \Omega$ 以下であることを特徴とする粘着剤組成物。

【請求項 2】 100 重量部の次の成分 (a) ~ (d)

【0003】 しかしながら、アクリル系粘着剤において、単に架橋度を高くして粘着力を下げた場合、貼付後加熱状態で被着体表面の水分や被着体内部からのアウトガスや基材フィルムの収縮等により、フクレ、トンネリングが発生する。これらの発生を防ぐためには、架橋度を下げて濡れ性を向上させればよいが、架橋度を下げると、粘着力、特に加熱後の粘着力が強くなり、再剥離性が低下するという欠点があった。

【0004】 また、表面保護フィルムでも、偏光板保護フィルム、電子基盤の保護フィルム等にあつては、テープの巻き戻しや被着体から保護フィルムを剥離する際に発生する静電気によるゴミの付着を防止したり、静電気による高電圧で液晶セルが破損されるのを防止するために、一般に帯電防止処理が行われている。

【0005】 表面保護フィルムにおける帯電防止処理の方法としては、基材フィルムの一方向に帯電防止剤を塗布する方法 (特開平 7-26223 号)、基材フィルムの中に帯電防止材を添加する方法 (特開平 4-292943 号)、粘着剤中に帯電防止剤を添加する方法 (関連: 特開平 1-253482 号) などが提案されている。

【0006】 このうち、粘着剤に帯電防止剤を添加する方法は、帯電防止剤が粘着剤表面にブリードし、剥離した後に被着体表面に汚染が残るという問題点があった。

また、基材フィルムを帯電防止処理することは有効であるにしてもフィルムの高価格化あるいは工程が複雑になることにより、大巾にコストアップしてしまうという問題点があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 従って、適度な粘着性と、再剥離性を具有する表面保護フィルム用の粘着剤組成物の提供が要望されていた。また、それ自体で帯電防止作用を有し、しかも再剥離後においても汚染の残らない、経済性の高い粘着剤組成物の提供が要望されていた。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決する粘着剤組成物を得べく鋭意研究を行った結果、常温および 95℃における粘着力が一定値以下であ

る粘着剤組成物は、優れた再剥離性を有しながらフクレ、トンネリングが発生しないことを見出した。そして、上記条件を満たす組成物の一例として、一定の成分の組合せにより得られる粘着剤組成物を見出した。更に、上記組成物は、基材に塗工したときの表面抵抗値が一定値以下であり、それ自体で帯電防止性を有することを見出した。

【0009】本発明は上記知見に基づき完成されたもの

(a) アルキル基の炭素数が1~9のアクリル酸アルキルエステル

65~98.4重量%

(b) 水酸基及び／又はカルボキシル基を含有する共重合可能な不飽和モノマ

ー

0.5~10重量%

(c) アルキル基の炭素数が16~22の(メタ)アクリル酸アルキルエステル

1~20重量%

(d) 反応性乳化剤

0.1~5重量%

を含有するアクリル系共重合体に対し、架橋剤を0.1~5重量部を添加してなる粘着剤組成物を提供することである。

【0011】

【発明の実施の態様】本発明における粘着剤組成物の粘着力は、JIS Z 0237 8に準拠した粘着テープシート試験方法に従って測定することができる。すなわち、まず、幅50mm、長さ150mmのSUS304鋼板を280番の研磨紙で研磨後、酢酸エチルで清浄化したものを試料板として用い、その中央に25mm×150mmのテープ基材に塗工した被験粘着剤組成物を貼付する。次いで、圧着装置を用い、300mm/minで1往復して圧着した後、試験板を引張り試験機(J

であり、その目的は、25℃で貼付した時の20分後のステンレス板に対する粘着力が50g/インチ以下、貼付後、95℃で4時間加熱した後の粘着力が150g/インチ以下であり、更に、ポリエステルフィルム基材に塗工したときの糊面の表面抵抗値が $10^{11}\Omega$ 以下である粘着剤組成物を提供することである。

【0010】また本発明の別の目的は、100重量部の次の成分(a)~(d)

ISB7721に規定する定速伸張形引張り試験機)に取り付け、試験片の下端を180度折り返して上部チャックに固定し、300mm/minの速さ、100mm以上の引き剥し長さで引き剥し、その粘着力を測定することによって測定できる。従って、本明細書中において粘着力は、上記方法による粘着力と定義される。

【0012】本発明の粘着剤組成物の粘着力は上記の様に測定されるが、25℃で貼付した時の20分後のステンレス板への粘着力が50g/インチ以下であり、かつ、貼付後、95℃で4時間加熱した後の粘着力が150g/インチ以下である粘着剤組成物は、例えば、100重量部の次の成分(a)~(d)

(a) アルキル基の炭素数が1~9のアクリル酸アルキルエステル

65~98.4重量%

(b) 水酸基及び／又はカルボキシル基を含有する共重合可能な不飽和モノマ

ー

0.5~10重量%

(c) アルキル基の炭素数が16~22の(メタ)アクリル酸アルキルエステル

1~20重量%

(d) 反応性乳化剤

0.1~5重量%

を含有するアクリル系共重合体に、架橋剤を0.1~5重量部を添加することにより調製される。

【0013】このうち、(a)であるアルキル基の炭素数が1~9のアクリル酸アルキルエステルは、粘着剤組成物の主成分となるモノマーであり、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、イソアミルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、イソノニルアクリレートから選ばれる。これらは、基本的な粘着性を発現させるために必要で、アクリル系共重合体中、65~98.4重量% (以下、単に「%」で示す)、好ましくは80~98.4%配合される。この配合量が65%以下では粘着性が損なわれることがある。

【0014】また、(b)である水酸基及び／又はカル

ボキシル基を含有する共重合可能な不飽和モノマーの例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、 β -カルボキシエチルアクリレート等が挙げられる。

【0015】この成分(b)はアクリル系共重合体の架橋点となるもので、0.1~10%、好ましくは0.5~5%配合される。この配合量が0.1%以下では架橋剤による架橋効果がなく、粘着力が高くなり、再剥離性が発現出来ない。一方、配合量が10%以上では、架橋剤による架橋度のコントロールが難しく、過架橋になり加熱時の剥がれ、フクレ等が発生させる。

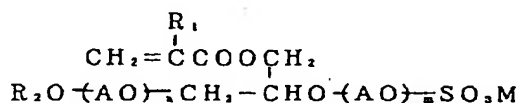
【0016】更に、(c)のアルキル基の炭素数が16～22の(メタ)アクリル酸アルキルエステルであるモノマーとしては、例えば、パルミチルアクリレート、パルミチルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、ベヘニルアクリレート、ベヘニルメタクリレート等を挙げることができる。これらの長鎖アルキル基は、共重合後に側鎖となり、被着体への濡れ性を保ち、加熱時の剥がれ、フクレを抑える作用を奏するとともに、しっとりとした剥離性を与え、剥離時帯電量の抑制にも効果があると考えられる。

【0017】この成分(c)の配合量が1%以下では効果十分といえず、また、10%以上では被着体の汚染が

(A) アニオン系反応性界面活性剤：

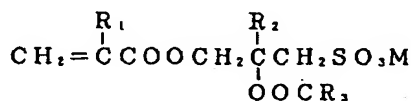
(i) アクリル系

① 特公平 5-75002号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



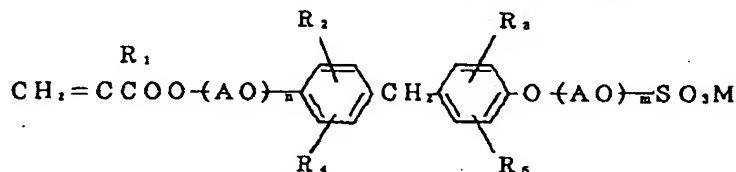
(式中、Aはアルキレン基、R₁は水素原子またはメチル基、R₂は炭化水素基またはアシル基、Mはアルカリ金属またはアンモニウム基、nは0～20の数、mは0～50の数を示す)

② 特開昭 54-144317号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、R₁およびR₂は水素原子またはメチル基、R₃はアルキル基またはアルケニル基を示し、Mはアルカリ金属またはアンモニウム基を示す)

③ 特開昭 62-11534号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、Aはアルキレン基、R₁は水素原子またはメチル基、R₂およびR₃は水素原子またはアルキル基、R₄およびR₅は水素原子、アルキル基、ベンジル基またはスチレン基、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属、nおよびmは1以上の整数を示す)

【0021】

【表2】

発生するおそれがある。

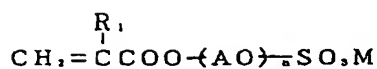
【0018】更にまた、(d)の反応性乳化剤としては、アクリロイル基、メタクリロイル基またはアリル基を含有するアニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤があげられる。より具体的には、下記の反応性モノマーが挙げられる。

【0019】(A) アニオン系反応性乳化剤：アニオン系の反応性乳化剤としては、次表に示したアクリル系、アリル系、マレイン酸系およびイタコン酸系のものが挙げられる。

【0020】

【表1】

④ 特開昭 62-34047 号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、Aはアルキレン基、 R_1 は水素原子またはメチル基、Mは1価または2価の陽イオン、nは2以上の整数を示す)

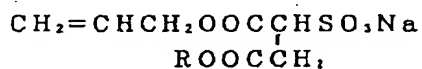
(ii) アリル系

① 特公平 5-75001 号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、Aはアルキレン基、 R_1 は水素原子またはメチル基、 R_2 は炭化水素基またはアシル基、Mはアルカリ金属またはアンモニウム基を示し、nは0~20の数を、mは0~50の数を意味する)

② 特公昭 49-46291 号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。

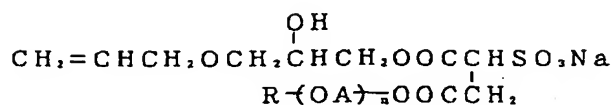


(上記の式中、Rは炭化水素基またはオキシアルキレン基を示す)

【0022】

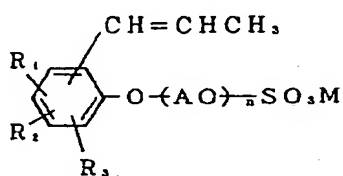
【表3】

③ 特開昭 58-203960号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(上記の式中、Aはアルキレン基、Rは炭化水素基、フェニル基、アミノ基またはカルボン酸残基、nは0~100の数を示す)

④ 特開平 4-53802号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



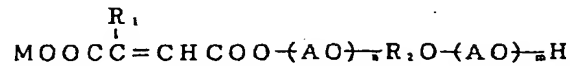
(式中、Aは置換されていてもよいアルキレン基、R₁はアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基、R₂は水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアラルキル基、R₃は水素またはプロベニル基、Mはアルカリ金属、アンモニウムイオンまたはアルカノールアミン残基、nは1~200の数を示す)

【0023】

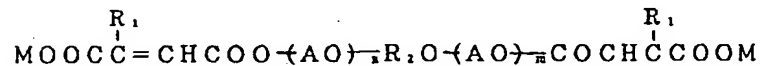
【表4】

(iii) マレイン酸系

① 特開昭 62-22803号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



② 特開昭 62-22803号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



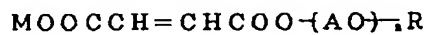
(①および②において、Aはアルキレン基、R₁は水素またはメチル基、R₂は炭化水素基、Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたはアルカノールアンモニウムを示し、nおよびmはそれぞれ1~100で、その合計が0~100となる数を示す)

③ 特開昭 49-40388号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、Rは炭化水素基、Mはアルカリ金属またはアンモニウム基を示す)

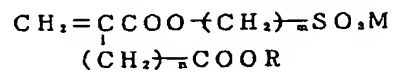
④ 特開昭 52-134658号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、Aはアルキレン基、Rはアルキル基またはアルキルフェニル基、Mはアンモニウム基、アミン基またはアルカリ金属を示す)

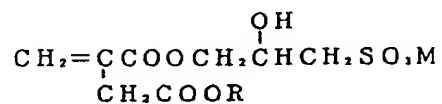
(iv) イタコン酸系

① 特公昭 46-34874号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、Rはアルキル基、Mは水素原子またはアルカリ金属、nは1または2、mは2～4の整数を意味する)

② 特開昭 49-40388号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、Rは炭化水素基、Mはアルカリ金属またはアンモニウム基を示す)

【0025】(B) ノニオン系反応性乳化剤：ノニオン系の反応性乳化剤としては、次表に示したアクリル系、アリル系、マレイン酸系およびイタコン酸系のものが挙げられる。

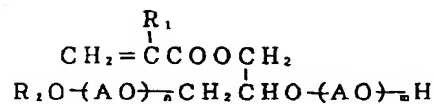
【0026】

【表6】

(B) ノニオン系反応性界面活性剤：

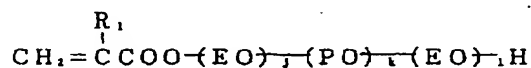
(i) アクリル系

① 特公平 5-75002号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、Aはアルキレン基、R₁は水素またはメチル基、R₂は炭化水素またはアシル基、nは0～50の数、mは0～100の数を示す)

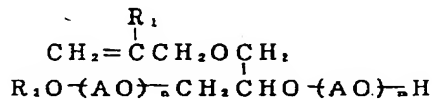
② 特開昭 56-28208号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、R₁は水素またはメチル基、j、kおよびlはそれぞれ0～100で、その合計が1～100の数を示す)

(ii) アリル系

① 特公平 5-75001号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。

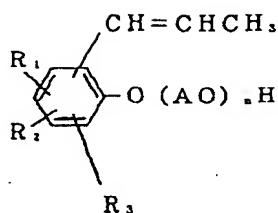


(式中、Aはアルキレン基、R₁は水素原子またはメチル基、R₂は炭化水素またはアシル基、nは0～50の数、mは0～100の数を示す)

【0027】

【表7】

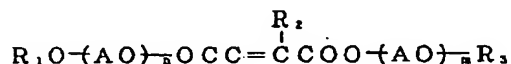
② 特開平 4-50204号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、Aは置換されていてもよいアルキレン基、R₁はアルキル基、R₂はアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基、R₃は水素原子またはプロペニル基、nは1~200の数を示す)

(iii) マレイン酸系

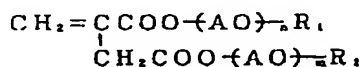
① 特開昭 50-98484号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、Aは置換していてもよいアルキレン基、R₁は水素原子、炭化水素基またはアシル基、R₂は水素原子またはメチル基、R₃は水素原子、炭化水素基またはアシル基、nおよびmはその合計が3以上の数を示す)

(iv) イタコン酸系

① 特開昭 50-98484号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、Aはアルキレン基、R₁およびR₂はそれぞれ水素原子、炭化水素基またはアシル基、nとmはその合計が3以上の数を示す)

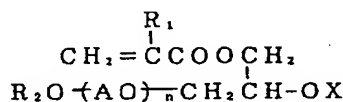
【0028】(C) カチオン系反応性乳化剤：カチオン系の反応性乳化剤としては、次表に示したアクリル系およびアリル系のものが挙げられる。

【0029】
【表8】

(C) カチオン系反応性界面活性剤:

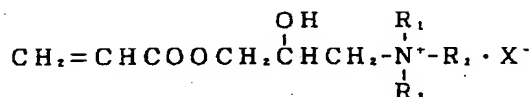
(i) アクリル系

① 特公平 5-75002号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、Aはアルキレン基、R₁は水素原子またはメチル基、R₂は炭化水素基またはアシル基、Xは水素原子またはノニオンもしくはアニオン性親水基、nは0~50の数を示す)

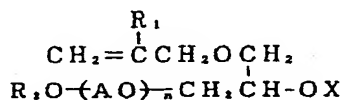
② 特開昭 55-98201号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、R₁およびR₂はアルキル基、R₃はアルキル基、含芳香族基または含脂環族基を、Xは塩素または臭素を示す)

(ii) アリル系

① 特公平 5-75001号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。

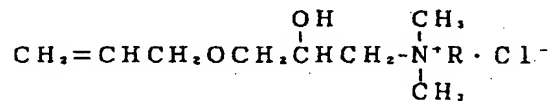


(式中、Aはアルキレン基、R₁は水素原子またはメチル基、R₂は炭化水素基またはアシル基、Xは水素原子またはノニオンもしくはカチオン性の親水性基、nは0~50の数を示す)

【0030】

【表9】

② 特開昭 60-78947号に開示の下式で示される反応性界面活性剤。



(式中、Rは置換されていてもよい炭化水素基を示す)

【0031】このうち、好ましいものとしては、アニオン系、ノニオン系、カチオン系を問わず、モノマー中にアルキレンオキシド基を有する反応性モノマーであり、特に、アルキレンオキシド基を有するアクリル系もしくはアリル系の反応性モノマーである。

【0032】本成分はアクリル系共重合体の電気抵抗値を下げ、帯電防止効果を発現させる。一般に帯電防止

効果を発現させるためには、表面抵抗値が10¹¹Ω程度以下になればよいが、この(d)の配合量は、0.1%以下では殆ど効果がなく、また10%以上では被着体の汚染が発生するおそれがあり、何れも好ましくはない。

【0033】上記の(a)~(d)のモノマーは、常法に従って共重合させ、アクリル系共重合体を得ることができるが、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシ

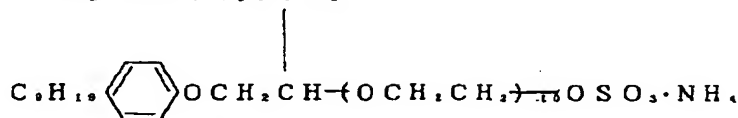
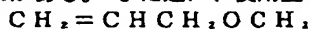
ド、ラウリルパーオキシドのような有機過酸化物、アソビスイソブチロニトリルのようなアゾ系重合開始剤を用いたラジカル重合によって行うことが好ましく、塗工性、ハンドリングの点も考慮すれば溶液重合によることが更に好ましい。

【0034】上記のアクリル系共重合体から本発明の粘着剤組成物を得るには、アクリル系100重量部のアクリル系共重合体に対して、0.5～5重量部の架橋剤を加えることが好ましい。

【0035】この架橋剤としては、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、金属キレート化合物等が用いられ、このうちイソシアネート化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネートなどの脂肪族もしくは脂環式イソシアネート化合物、またはこれらとトリメチロールプロパンなどの水酸基を有する化合物との付加物が挙げられる。

【0036】また、エポキシ化合物としては、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジルトリジン、N,N,N',N'-テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、N,N,N',N'-テトラグリシジール-m-キシリレンジアミン等が、また、金属キレート化合物としては、アルミニウム、鉄、銅、亜鉛、スズ、チタン、ニッケル、アンチモン、ジルコニウム等の多価金属塩がアセチルアセトンに配位した化合物、同じ多価金属塩がアセト酢酸エチルに配位した化合物等が挙げられる。

【0037】上記架橋剤の使用量が0.5重量部以下では架橋が不十分となり、粘着力が高くなって好ましい再剥離性が得られないおそれがある。また逆に、使用量



【0043】反応終了後、このアクリル系共重合体に酢酸エチル 167 g を加え、固形分30%に調整した。この共重合体溶液にイソシアネート化合物（商品名 コロネートL、固形分75%）を 7.1 g 加え、均一に攪拌して粘着剤組成物を得た。この粘着剤組成物を、乾燥後の厚さが10 μmになるよう38 μm厚のポリエステルフィルムに塗布した。加熱乾燥後、シリコンコートされた38 μm厚のポリエステルフィルムセパレータをあて、保護フィルムを作製した。

【0044】実施例 2

攪拌機、還流冷却器、温度計及びガス吹き込み口が取り

が5.0重量部以上では架橋しすぎとなり、ハガレ、フクレが発生するおそれがある。

【0038】斯くして得られた粘着剤組成物を用いて表面保護シートフィルムを得るには、上記粘着剤組成物をポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エチレン酢ビ共重合物等のプラスチックフィルムの基材に塗布すればよい。塗布に際しては溶液重合により得たアクリル系共重合体にイソシアネート化合物を添加し、塗工しやすい粘度に調整した後、所定の粘着剤厚になるよう塗布し、溶剤を揮散せしめればよい。

【0039】なお、粘着剤を塗布するに先立ち、密着性を向上させるため、プラスチックフィルム表面にコロナ処理等を行なってもよい。

【0040】

【実施例】次に実施例を挙げて更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例になんら制約されるものではない。

【0041】実施例 1

攪拌機、還流冷却器、温度計及びガス吹き込み口が取り付けられた1リットルフラスコにブチルアクリレート 86 g、2-エチルヘキシルアクリレート 88 g、2-ヒドロキシエチルアクリレート 10 g、ステアрилアクリレート 10 g、下式のアニオン系反応性乳化剤（商品名：アデカリアソープSE-10N）6 g、酢酸エチル 300 g、重合開始剤アソビスイソブチロニトリル 0.4 g を仕込み、窒素ガス気流中68℃にて8時間重合反応を行ってアクリル系共重合物を調製した。

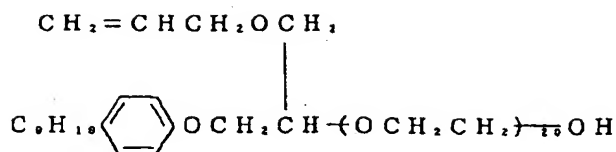
【0042】

【化1】

付けられた1リットルフラスコに2-エチルヘキシルアクリレート 162 g、2-ヒドロキシエチルアクリレート 6 g、アクリル酸 2 g、ステアрилアクリレート 20 g、下式のノニオン系反応乳化剤（商品名：アデカリアソープNE-10）10 g、酢酸エチル 300 g、重合開始剤アソビスイソブチロニトリル 0.4 g を仕込み、窒素ガス気流中68℃にて8時間重合反応を行ってアクリル系共重合物を調製した。

【0045】

【化2】



【0046】以下、実施例1と同様にして粘着剤組成物および保護フィルムを調製した。

【0047】比較例 1

2-エチルヘキシルアクリレートを95.4gおよび2-ヒドロキシエチルアクリレート0.6gとする以外は実施例1と同様にして、アクリル系共重合物、粘着剤組成物および保護フィルムを調製した。

【0048】比較例 2

2-エチルヘキシルアクリレート82gおよび2-ヒドロキシエチルアクリレート14gとする以外は実施例1と同様にして、アクリル系共重合物、粘着剤組成物および保護フィルムを調製した。

【0049】比較例 3

2-エチルヘキシルアクリレート96gとし、ステアリン酸アクリレートを用いない以外は実施例1と同様にして、アクリル系共重合物、粘着剤組成物および保護フィルムを調製した。

【0050】比較例 4

2-エチルヘキシルアクリレート46gおよびステアリン酸アクリレート50gとする以外は実施例1と同様にして、アクリル系共重合物、粘着剤組成物および保護フィルムを調製した。

【0051】比較例 5

2-エチルヘキシルアクリレート92gとし、アニオン系反応性乳化剤を使用しない以外は実施例1と同様にして、アクリル系共重合物、粘着剤組成物および保護フィルムを調製した。

【0052】比較例 6

2-エチルヘキシルアクリレート78gおよびアニオン系反応性乳化剤14gとする以外は実施例1と同様にして、アクリル系共重合物、粘着剤組成物および保護フィルムを調製した。

【0053】比較例 7

比較例5で調製した共重合体 100g (固形分30

g)に、市販の帯電防止剤(商品名 レオスタッドDG S;ライオン(株)社製)0.9g添加し、粘着剤組成物および保護フィルムを調製した。

【0054】試験例

実施例1および2ならびに比較例1~7の保護フィルムを23℃/65%RHの雰囲気中2週間放置した後、その剥離試験を次の(1)~(4)の項目について行った。その結果を表5に示す。

【0055】(1) 剥離力:一端のみを残して、2.5cm×15cmの被験保護フィルムを#180研磨紙で研磨したSUS304鋼板上に貼付した。貼付20分後に、貼付していない端を、引き剥がし速度300mm/minで180°方向に引っ張り、剥離を開始する力を剥離力とした。また、各被験保護フィルムを上記ステンレス板上に貼付し、95℃で15時間処理した後の剥離力を加熱後剥離力とした。

【0056】(2) 外観試験:各被験保護フィルムを偏光板に貼り付け後、95℃で15時間処理し、その後の①ハガレ、フクレ等の発生および②剥がした後の被着体汚染の状態を目視により観察した。

【0057】(3) 粘着剤面の表面抵抗値:8.5cm×8.5cmの被験保護フィルムを、23℃/65%RH中に24時間放置した後の表面抵抗値を、デシタルオームメーター(川口電機製作所D-601)にて測定した。なお、測定も23℃/65%RHの条件下で行った。

【0058】(4) 帯電電圧:4cm×15cmの被験保護フィルムを、23℃/65%RH中に24時間放置後、被験保護フィルムをセパレーターから手で急速に剥離し、直ちにデジタル静電電位測定器にて粘着剤面の帯電電圧を測定した。なお、測定も23℃/65%RHの条件下で行った。

【0059】[結果]

【表10】

	剥離力		外 観		表 面 抵 抗 値 (Ω)	帯 電 電 圧 (KV)
	貼付20分後	加熱処理後	貼付時	剥離後		
実施例 1	20	40	OK	OK	10^{10}	6.5
2	25	45	OK	OK	10^{10}	6.0
比較例 1	560	980	OK	糊残り	10^{10}	7.0
2	5	10	フクレ	OK	10^{10}	6.0
3	25	50	フクレ	OK	10^{10}	6.0
4	15	30	OK	汚染	10^{10}	6.5
5	20	40	OK	OK	10^{11}	11.0
6	25	50	OK	汚染	10^9	5.5
7	20	45	OK	汚染	10^9	5.5

【0060】上記の結果から明らかなように、本発明の粘着剤組成物は適度な粘着性を有し、その粘着性は、加熱処理によっても変化しなかった。また、加熱処理後もフクレ等の発生はなく、貼付後再剥離しても糊残りや表面が汚染されることはなかった。更に、接着剤の表面抵抗値は 10^{10} 程度であり、しかも急速剥離によっても静電圧の発生は少なかった。

【0061】

【発明の効果】本発明の粘着剤組成物は、上記試験例に示すような物性を有しており、保護フィルム用粘着剤、特に偏光板保護フィルム、電子基盤の保護フィルム等の電子機器用保護フィルム用として有利に使用することができるものであった。

以 上

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C09J 7/02

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

JKF

C09J 7/02

JKF

JKK

JKK

133/08

JDC

133/08

JDC

163/00

JFP

163/00

JFP

175/04

JFC

175/04

JFC